

面性不斉[2.2]パラシクロファンを基盤とするオリ ゴアリーレン積層分子の合成

著者	難波 源希
URL	http://hdl.handle.net/10236/00028839

面性不斉[2.2]パラシクロファンを基盤とするオリゴアリーレン積層分子の合成

関西学院大学大学院理工学研究科
環境・応用化学専攻 森崎研究室 難波 源希

【緒言】

[2.2]パラシクロファンはベンゼン環が近距離固定されており、置換基を有することで面性不斉を発現する。芳香環をはじめとする共役系を導入すれば、円偏光(CPL)というキラルな光を発することが報告されている¹⁾。近年、CPL 発光性分子は3次元ディスプレイの発光素子やセキュリティインク、植物成長制御用LEDライトといった次世代材料への応用が期待されている。

しかし、どのような化合物が優れた円偏光特性を有するかは未だ明らかになっておらず、物性の予測が困難なのが課題である。これまでに当研究室では[2.2]パラシクロファンを基盤とした様々なオリゴアリーレンエチニレン積層分子やオリゴアリーレンビニレン積層分子を合成してきた¹⁾。本研究では、[2.2]パラシクロファンに直接芳香環を導入した、様々なオリゴアリーレン積層分子の合成と物性評価を目的とし検討を行った。

【実験・結果】

これまでに合成したエナンチオピュアな4,7,12,15-四置換[2.2]パラシクロファン^{2,3)}をビルディングブロックとして用いて新規光学活性化合物 **T1**~**T7** を合成した(**Figure 1**)。 **T1**~**T5** は π 電子系が中央のベンゼン環で積層した構造であり、**T7**は π 電子系が末端のベンゼン環で積層した構造であるまた**T6**は異種 π 電子系が積層した構造を有する。

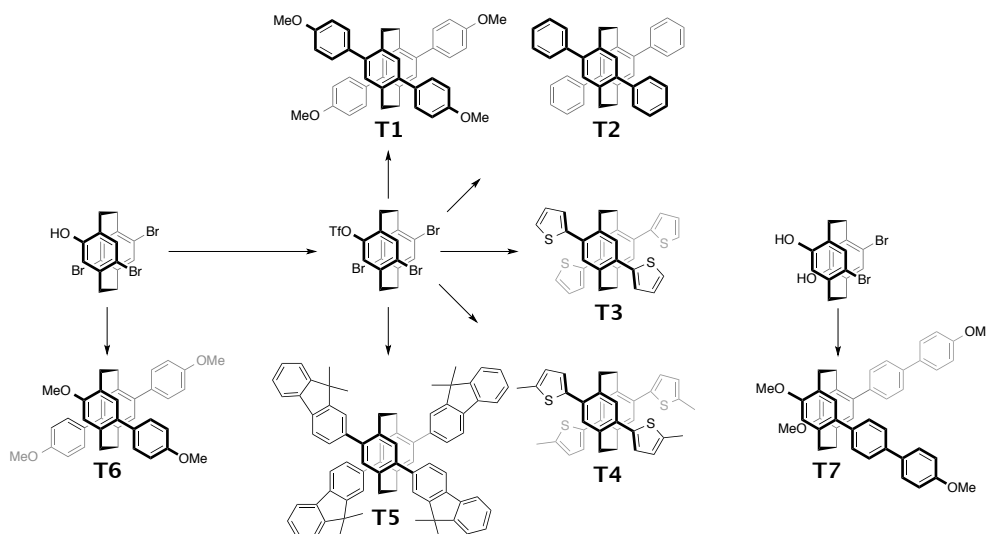


Figure 1. This work: synthesis of optically active π -stacked compounds **T1**~**T7** based on planar chiral [2.2]paracyclophanes.

合成した **T1**~**T7** の紫外可視(UV-vis)吸収スペクトル, 蛍光(PL)スペクトル測定を行った。また, 円二色性(CD)スペクトルおよび CPL スペクトル測定を行い, **T1**~**T7** のキロプティカル特性を調べた(**Table 1**)。 **T1** の $|g_{lum}|$ 値は同じ π 電子系を末端で積層した **T7** よりも大きいことが分かった。また, ベンゼン環数の少ない異種 π 電子系積層分子 **T6** は, 発光効率が悪いものの, $|g_{lum}|$ 値は最も大きい値を示した。

Table 1. Optical data of **T1**~**T7**.^a

	$\lambda_{abs, max} / nm$	ϵ at $\lambda_{abs, max}$ / $10^5 M^{-1}cm^{-1}$	$\lambda_{lum, max}^b / nm$	Φ_{lum}^c	τ^d / ns	$ g_{lum} ^{d, e} / 10^{-3}$
T1	307	0.30	406	0.37	1.27	1.9
T2	304	0.28	400	< 0.01	6.11	N. D.
T3	339	0.38	412	0.12	0.61	2.7
T4	350	0.36	439	0.51	0.60	2.4
T5	355	0.99	426	0.76	1.22	0.44
T6	302	0.31	409	0.11	2.50	4.5
T7	305	0.83	399	0.16	2.03	0.65

a) In $CHCl_3$ (1.0×10^{-5} M) at room temperature. b) Excited at each $\lambda_{abs, max}$. c) Absolute PL quantum efficiency. d) Monitored at each $\lambda_{lum, max}$. e) $g_{lum} = (I_L - I_R) / 0.5 (I_L + I_R)$; I_L and I_R = left- and right-handed CPL, respectively.

一方, 今回合成した **T1** とこれまでに当研究室で合成した **X1**⁴⁾ (**Figure 2**) についても円偏光発光異方性因子(g_{lum} 値)の比較を行った。その結果 **X1** と比べ, **T1** の g_{lum} 値が向上することが分かった。

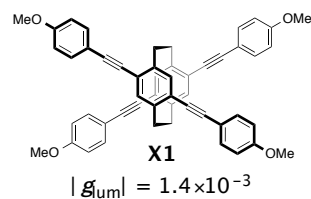


Figure 2. Structure of **X1** the g_{lum} value.

【参考文献】

- 1) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92(20), 265–274.
- 2) Morisaki, Y.; Gon, M.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Chujo Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3350–3353.
- 3) Kikuchi, K.; Nakamura, J.; Nagata, Y.; Tsuchida, H.; Kakuta, T.; Ogoshi, T.; Morisaki, Y. *Chem. Asian. J.* **2019**, 14, 1681–1685.
- 4) Gon, M.; Morisaki, Y.; Sawada, R.; Chujo Y. *Chem. Eur. J.* **2016**, 122, 2291–2298.